



(19) RU (11) 2 070 896 (13) C1  
(51) МПК<sup>6</sup> C 08 G 69/20

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 93050556/04, 26.10.1993

(46) Дата публикации: 27.12.1996

(56) Ссылки: 1. Патент США N 459023, кл. 528 - 184, 1986. 2. Патент США N 3922954, кл. C 08 G 69/16, 1975. 3. Патент США N 4696977, кл. C 08 G 69/20, 1987. 4. Akkapedi M.K. J.A.C.S., Polym. Prepr.- 1986, 27, 1, 177. 5. Патент ЕПВ N 147792, кл. C 08 G 69/20, 1985. 6. Aldrich, Catalog Hand Gook Fine Chemicals.- 1992 - 1993, p.1197, 24, 411 и 412.

(71) Заявитель:

Институт элементоорганических соединений  
им.А.Н.Несмейнова РАН

(72) Изобретатель: Котельников В.А.,  
Персиц И.Е., Данилевская Л.Б., Сурин Н.Н.

(73) Патентообладатель:  
Институт элементоорганических соединений  
им.А.Н.Несмейнова РАН

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕПОЛИМЕРОВ С КОНЦЕВЫМИ ИМИДНЫМИ ГРУППАМИ

(57) Реферат:

Использование: получение  
макромолекулярных активаторов анионной  
полимеризации лактамов. Сущность  
изобретения: взаимодействие олигомеров с  
концевыми гидроксильными группами с

изо-(тере)фталоил-бис- $\epsilon$ -капролактамом при  
нагревании в присутствии  
тетрабуктоксититана в количестве 0,01-0,02  
моль/л реакционной смеси в течение 10-15  
мин. 2 табл.

RU  
2 070 896 C1

RU 2 070 896 C1



(19) RU (11) 2 070 896 (13) C1  
(51) Int. Cl. 6 C 08 G 69/20

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 93050556/04, 26.10.1993

(46) Date of publication: 27.12.1996

(71) Applicant:  
Institut ehlementoorganicheskikh soedinenij  
im.A.N.Nesmejanova RAN

(72) Inventor: Kotel'nikov V.A.,  
Persits I.E., Danilevskaja L.B., Surin N.N.

(73) Proprietor:  
Institut ehlementoorganicheskikh soedinenij  
im.A.N.Nesmejanova RAN

(54) PROCESS FOR PREPARING PREPOLYMERS HAVING END IMIDE GROUPS

(57) Abstract:

FIELD: preparation of macromolecular activators of ionic polymerization of lactams. SUBSTANCE: oligomers having end hydroxy groups are reacted with iso-(tere)phthaloyl-bis-\$\$-caprolactam during

heating in the presence of tetrabutyoxytitanium in amount of 0.01-0.02 mole/l of reaction mixture for 10-15 minutes. EFFECT: more efficient preparation process. 2 tbl

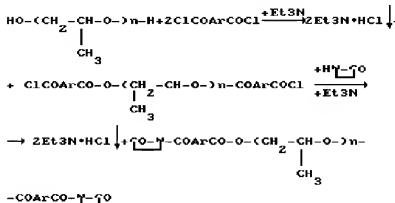
R U  
2 0 7 0 8 9 6  
C 1

RU 2 0 7 0 8 9 6 C 1

Изобретение относится к области химии высокомолекулярных соединений, а точнее к области получения преполимеров на основе простых эфиров, диенов и силоксанов с концевыми имидными группами.

Изобретение наиболее эффективно может быть использовано для получения макромолекулярных активаторов анионной полимеризации лактамов при синтезе блоксополимеров RIM-методом, а также для получения регулярно-чередующихся сополиамидов.

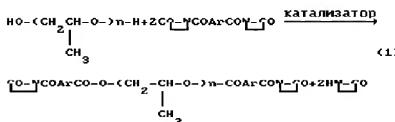
Известен способ получения преполимеров с концевыми имидными группами путем взаимодействия олигомеров с концевыми гидроксильными группами на основе простых эфиров, диенов, силоксанов и др. с дихорогандиарами изо- и терефталевой кислот. Процесс ведут в растворе в присутствии триэтиламина в качестве акцептора образующейся соляной кислоты с последующим взаимодействием полученного соединения с  $\epsilon$ -капролактамом по следующей схеме [1]



Однако, применение растворителей и необходимость фильтрации образующегося на обеих стадиях солянокислого триэтиламина значительно усложняет процесс.

Известен способ получения преполимеров с концевыми имидными группами путем взаимодействия олигомеров с концевыми гидроксильными группами на основе простых эфиров или диенов с ацил-бис-имидом в присутствии катализаторов, взятый нами за прототип [2].

Реакция проводится по схеме:



В качестве катализаторов реакции этерификации используются: капролактамы, галогениды щелочных металлов, магния, цинка, кальция, алюминия [2], дилорролидонат магния [3], магнийгалоидкапролактам, метанолят натрия [4] хлориды, карбоксилаты, ацетилацетонаты бериллия, магния, кальция, бария, бора, алюминия, цинка, кадмия [5].

Однако, применение наиболее активных катализаторов (реактивов Гриняра, магний-В<sub>4</sub>-капролактама, лактаматов щелочных и щелочноземельных металлов) ухудшает чистоту образующего преполимера, т.к. используемые соединения являются также катализаторами анионной полимеризации лактамов. В этом случае наряду с этерификацией преполимеров

происходит олигомеризация  $\epsilon$ -капролактама, выделяющегося в качестве побочного продукта по схеме (1). Применение других перечисленных катализаторов в синтезе преполимера требует более длительного проведения процесса и повышенных (до 230 °C) температур.

Задачей настоящего изобретения является разработка прогрессивного способа получения преполимеров с концевыми имидными группами с применением более эффективных катализаторов, интенсифицирующих процесс синтеза и приводящих к образованию продуктов реакции, не содержащих олигомеров  $\epsilon$ -капролактама.

Решение поставленной задачи достигается тем, что реакцию этерификации проводят путем взаимодействия олигомеров с концевыми гидроксильными группами с N,N'-изо-(тере)-фталоил-бис- $\epsilon$ -капролактамом в присутствии тетрабутоксититана с концентрацией не более 0,02 моль/л реакционной смеси при температуре 80-100 °C в течение 10-15 мин. В этих условиях происходит 100% завершение реакции для всех исследований с концевыми группами и имидов.

Тетрабутоксититан (Ti(OBu)<sub>4</sub>) коммерческий продукт (6).

Ниже приводятся конкретные примеры осуществления изобретения.

Пример 1.

Смесь, состоящую из 0,40 г (6,44 ммоль) этиленгликоля и 1,00 г (6,44 ммоль) N-ацетил- $\epsilon$ -капролактама, помещают в калориметрическую пробирку, в которую вводят стеклянную ампулу с катализатором, растворенным в N-метилпирролидоне. Пробирку помещают в рабочую ячейку дифференциального изотермического микрокалориметра ДАК-1-1а и после термостатирования при 100 °C, определяемого по выходу самописца на постоянный уровень, стеклянной мешалкой разбивают ампулу с катализатором. Смесь перемешивают и мешалку выводят из зоны реакции. По выделяющемуся теплу оценивают скорость и глубину протекания реакции этерификации. Параллельно при разбивании стеклянной ампулы с N-метилпирролидоном (без катализатора) и смешении компонентов реакции оценивают теплоту разбивания ампулы и смешения, которую вычитывают из теплоты реакции рабочего опыта.

Для контроля в ряде опытов (опыты 4,1; табл.1) продукты реакции после гидролиза анализировались на содержание непререагировавших имидных групп, определяемых по концентрации COOH-групп в гидролизованных продуктах реакции.

Как видно из таблицы 1, среди исследованных катализаторов тетрабутоксититан обладает наибольшей катализитической активностью, превосходящей используемые по прототипу катализаторы процесса.

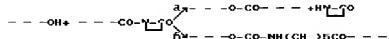
Пример 2.

В 10,0 г (5 ммоль) сухого Лапрола 2002-1Б-10, (полиоксипропилендиол, молекулярная масса 2000) при непрерывном перемешивании растворяют при 100 °C 3,64 г (10,2 ммоль) N,N'-изофталоил-бис- $\epsilon$ -капролактама. После

полного растворения бис-имида температуру поднимают до 100°C и при перемешивании добавляют по каплям 0,093 г (0,27 ммоль) тетрабутоксиситана, растворенного в 2 г расплавленного  $\epsilon$ -капролактама. Смесь выдерживают 15 мин.

Образовавшийся продукт не содержит свободных гидроксильных групп. ЯМР  $^{13}\text{C}$  показал появление в продукте реакции хим.сдвига в области 176,2 м.д. соответствующего сложнофункциональной группе, соединенной с ароматическим ядром.

Результаты анализа на содержание  
е-капролактама, выделяющегося в результате  
имида-спиртовой конденсации по схеме "а":



показывают, что в образующемся преполимере содержится 0,51 г (4,5 ммоль)  $\epsilon$ -капролактама. Полученные данные указывают на то, что в выбранных условиях реакции этерификации протекает примерно на 90% по схеме "а" и на 10% по схеме "б", т.е. через раскрытие эндоциклической имидной связи.

### Примеры 3-15.

Примеры 3-14 демонстрируют влияние условий синтеза прополимеров на основе простых эфиров Лапрола 2002-15-10, Лапрола 6003-25-18 (полиоксипропилентриол, молекулярная масса 6000) и диена (полибутадиендиола СКД-ГТР 2000, молекулярная масса 2000) на некоторые

характеристики образующихся макромолекулярных активаторов анионной полимеризации лактамов. Анализировались следующие условия: природа, молекулярная масса и функциональность исходных олигомеров, молярное соотношение олигомер/бис-имид, температура и продолжительность синтеза, концентрация реакции этерификации.

Из табл. 2 видно, что преполимер, полученный по прототипу (катализатор -  $MgBrK\eta$ , опыт 15), содержит значительное количество олигомеров  $\epsilon$ -капролактама, что заметно ухудшает эксплуатационные характеристики продукта при синтезе блок-сополиамидов.

Использование предлагаемого способа позволяет за 10-15 мин (по прототипу не менее 30 мин) при 80-100°C (по прототипу -20-230°C) получить преполимер с концевыми имидными группами, не содержащий олигомеров *ε*-капrolактама.

### Формула изобретения:

Способ получения преполимеров с концевыми имидными группами путем взаимодействия олигомеров с концевыми гидроксильными группами с

изо-(тере)-фталоил-бис- $\epsilon$ -капролактамом при нагревании в присутствии металлорганического катализатора, отличающийся тем, что в качестве металлорганического катализатора используют тетрабутоксититан в количестве 0,01, 0,02 моль/л реакционной смеси, а реакцию проводят в течение 10–15 мин.

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Этерификация этиленгликоля N-ацетил- $\varepsilon$  - капролактамом при 100 °C в присутствии катализаторов различной химической природы  
 [ катализатор ] = 0,015 моль/л, время реакции = 15 мин

№ п/п	Катализатор	Конверсия, * %	Концентрация имидных групп в продуктах реакции, г-экв/г
1	Tl(OBu) <sub>4</sub> **	99,9	нет
2	Mg(N-CO) <sub>2</sub>	49,5	2,05x10 <sup>-3</sup>
3	MgBr(N-CO)	36,8	-
4	Na(N-CO)	33,5	3,0x10 <sup>-3</sup>
5	Бензимидазол	12,2	-
6	Бензтиазол	9,1	-
7	Дибензимидазолид	6,3	-
8	Триэтиламин	5,0	-

\* конверсию определяли по теплоте реакции ( $\Delta H = 26,9$  кДж/моль).

\*\* тетрабутиксититан вводили в стеклянной ампуле, не содержащей N-метилпирролидон.

Таблица 2

## Этерификация полиолов бисимидами

№ № п/п	Рецептура		Условия синтеза			Характеристика преполимера			
	олигомер М.М. ммоль	бис-имид, ммоль	[олигомер]/ [бис-имид]	Т-ра, °С	τ, мин	[ $(OBu)_4$ ], моль/л	этериф., %	[ $\text{HN}-\text{CO}$ ], ммоль	% от Кл сод. гель- фракции, %
3	Лапрол, 2000:10	ИФКл, 20,4	1/2,04	80	15	0,02	90,5	14,7	нет
4	"	ИФКл, 20,6	1/2,06	"	"	"	90,5	14,8	нет
5	"	ИФКл, 20,4	1/2,04	100	"	"	99,2	16,1	нет
6	"	"	"	120	"	"	99,3	16,1	нет
7	"	"	"	10	"	"	99,2	16,2	нет
8	"	"	"	20	"	"	99,2	16,2	нет
9	"	"	"	15	0,01	87,3	14,2	нет	-
10	"	"	"	"	"	0,025	99,3	16,2	нет
11	"	ТФКл, 30,6	1/2,04	"	"	0,02	99,1	16,1	нет
12	Лапрол, 6000:10	ИФКл, 20,4	1/3,06	"	"	"	99,35	24,3	нет
13	"	"	"	"	"	"	99,35	24,3	нет
14	СКД-ГР, 2000:10	ИФКл, 20,4	1/2,04	"	20	"	99,15	16,2	нет
15	Лапрол, 2000:10	ИФКл, 20,4	"	"	30	MgBrКл 0,025	98,8	3,06	80

Обозначения:

Кл - ε-капролактам,  
ИФКл - N,N'-изобутанолил-бис-ε-капролактам,  
ТФКл - N-N'-терифталоил-бис-ε-капролактам,  
MgBrКл - магнийбромокапролактам.